

# MANUFACTURE OF OPTICAL FILM, OPTICAL FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

**Publication number:** JP2000190385 (A)

**Publication date:** 2000-07-11

**Inventor(s):** MAZAKI HITOSHI; KUMAGAI YOSHIHIRO; OTSU OSAMU +

**Applicant(s):** NIPPON MITSUBISHI OIL CORP +

**Classification:**

- **international:** *B29C55/06; G02B5/30; G02F1/1335; B29C55/04; G02B5/30; G02F1/13;* (IPC1-7): B29C55/06; B29K77/00; B29L11/00; B29L9/00; G02B5/30; G02F1/1335

- **European:**

**Application number:** JP19980372652 19981228

**Priority number(s):** JP19980372652 19981228

**Also published as:**

 JP4107741 (B2)

## Abstract of JP 2000190385 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a biaxial optical film in which control of a refractive index distribution is easy and the uniformity is high by setting a solution of a film forming material on the base plate, forming an optically negative uniaxial film being dried and oriented in its face, and stretching this film into biaxial film. **SOLUTION:** An optically negative uniaxial film is formed by disposing a solution of film making material on a base plate to subsequently be dried and oriented in its face. At this time, for such a base plate, there is employed an oriented film such as a plastic film having an appropriate thickness. Also, a film thickness of the negative uniaxial film is made relatively small with respect to a thickness of the base plate. The negative uniaxial film is stretched so as to form a biaxial film.; This operation is conducted such that the negative uniaxial film is heated with an stretched film as a base plate. By this process, an optical film can be manufactured which has a high uniformity, an easy control of a refractive index distribution and the high quality, and demonstrates an excellent function.

.....  
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-190385  
(P2000-190385A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 2 9 C 55/06		B 2 9 C 55/06	2 H 0 4 9
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 9 1
G 0 2 F 1/1335	6 1 0	G 0 2 F 1/1335	6 1 0 4 F 2 1 0
// B 2 9 K 77:00			
B 2 9 L 9:00			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-372652

(22)出願日 平成10年12月28日(1998.12.28)

(71)出願人 000004444  
日石三菱株式会社  
東京都港区西新橋1丁目3番12号  
(72)発明者 真崎 仁詩  
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内  
(72)発明者 熊谷 吉弘  
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内  
(74)代理人 100081514  
弁理士 酒井 一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学フィルムの製造法、光学フィルム及び液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】屈折率分布の制御が容易でかつ均一性の高い二軸性の光学フィルムを製造する方法、容易に製造することができ屈折率分布が正確に所望の値に制御され均一性の高い光学フィルム、並びに透過光の屈折率が正確に制御され性能が高く容易に製造しうる液晶表示装置を提供する。

【解決手段】成膜材料溶液を基板上に配し、乾燥させて面配向した光学的に負の一軸性フィルムを得る工程、及びそれを延伸して二軸性フィルムとする工程を含む光学フィルムの製造法、それにより得られる光学フィルム、並びに前記光学フィルムを含む液晶表示素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】成膜材料溶液を基板上に配し、乾燥させて面配向した光学的に負の一軸性フィルムを得る工程、及び前記負の一軸性フィルムを延伸して二軸性フィルムとする工程を含むことを特徴とする光学フィルムの製造法。

【請求項2】前記基板が延伸フィルムであることを特徴とする請求項1記載の光学フィルムの製造法。

【請求項3】前記負の一軸性フィルムを延伸する工程において、前記負の一軸性フィルムを前記延伸フィルムと共に、加熱しつつ延伸することを特徴とする請求項2記載の光学フィルムの製造法。

【請求項4】請求項1～3のいずれか1項記載の製造法により得られる光学フィルム。

【請求項5】フィルム光軸のフィルム面への投影方向の分布が±2°以内であることを特徴とする請求項4記載の光学フィルム。

【請求項6】請求項4又は5記載の光学フィルムを含むことを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は位相差フィルム、偏光フィルム等各種光学フィルムとして好適な二軸性の光学フィルム及びそれらの製造法、並びにこの光学フィルムを含む液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】三次元の屈折率を制御した二軸性のフィルムは、偏光を利用する光学分野において有用である。特に液晶ディスプレーの分野では偏光をきめ細かく制御できるこのようなフィルムの重要性は高い。

【0003】現在工業的に利用できる複屈折性の光学フィルムの多くは一軸性の屈折率構造を有している。軸性が正のものや負のもの、また光軸がフィルム面内にあるものやフィルム法線方向にあるもの等がある。例えばS TN (Super Twisted Nematic) 液晶ディスプレーに用いられている色補償フィルムは光軸を面内に有する正の一軸性フィルムである。また、例えばHarrisらは特定のポリマーの溶液を基板上で乾燥させポリマーを面配向させることにより光軸をフィルム法線方向に有する負の一軸性構造を得ている（米国特許明細書第5344916号、第6480964号及び第5580950号）。この製造法は、光学フィルムの簡便な製造法として注目に値する。しかし、高い対称性を持つ一軸性の光学フィルムでは、その偏光の制御等における効果にはおのずと限界がある。

【0004】一方、二軸性のフィルムは、ポリマーフィルムの二軸延伸により作製することが可能であり、これについての多数の報告がある。しかしながら得られるフィルムの品質には問題がある。すなわち二方向の延伸のバランスにより三方向の屈折率構造を制御するため屈折

率制御が難しく、また得られたフィルムは面内で屈折率構造の分布ができやすく均一なフィルムを得るのが難しい。

【0005】このように二軸性フィルムは、工業的に生産する上で大きな課題が残されている。

【0006】

【発明が解決しようとしている課題】本発明の目的は、屈折率分布の制御が容易でかつ均一性の高い二軸性の光学フィルムを製造する方法を提供することにある。

【0007】本発明の別の目的は、容易に製造することができ、屈折率分布が正確に所望の値に制御され、均一性の高い光学フィルムを提供することにある。

【0008】本発明の別の目的は、透過光の屈折率が正確に制御され、性能が高く、容易に製造しうる液晶表示装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、二軸構造を得る方法として、延伸のみに頼らず、異なる2つの手法を段階的に用いることを考え、それに基づき詳細な検討を行った結果、ついに本発明に到達した。

【0010】すなわち本発明によれば、成膜材料溶液を基板上に配し、乾燥させて面配向した光学的に負の一軸性フィルムを得る工程、及び前記負の一軸性フィルムを延伸して二軸性フィルムとする工程を含むことを特徴とする光学フィルムの製造法が提供される。

【0011】また、本発明によれば、前記基板が延伸フィルムであることを特徴とする前記光学フィルムの製造法が提供される。

【0012】さらに、本発明によれば、前記負の一軸性フィルムを延伸する工程において、前記負の一軸性フィルムを前記延伸フィルムと共に、加熱しつつ延伸することを特徴とする前記光学フィルムの製造法が提供される。

【0013】さらに、本発明によれば、前記製造法により得られる光学フィルムが提供される。

【0014】さらに、本発明によれば、フィルム光軸のフィルム面への投影方向の分布が±2°以内であることを特徴とする前記光学フィルムが提供される。

【0015】さらに、本発明によれば、前記光学フィルムを含むことを特徴とする液晶表示素子が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の方法は、光学フィルムを製造する方法であり、特に  $n_y > n_x > n_z$  の屈折率構造を有する二軸性の光学フィルムを製造する方法である。本明細書においては、 $n_x$ 、 $n_y$  及び  $n_z$  はそれぞれ、 $x$  方向、 $y$  方向及び  $z$  方向の3方向の主屈折率であり、 $x$  方向と  $y$  方向とは互いに直交するフィルム面内の方向であり、 $z$  方向はフィルムの膜厚方向とする。

【0017】本発明の方法では、屈折率を制御しながらフィルムを形成する2段階の工程、即ち、成膜材料溶液

を基板上に配し、乾燥させて面配向した光学的に負の一軸性フィルムを得る工程（以下、第1工程という。）、及び前記負の一軸性フィルムを延伸して二軸性フィルムとする工程（以下、第2工程という。）を含む。

【0018】第1工程に用いる前記基板としては、特に限定されずプラスチックフィルム等のプラスチック基板、ガラス板又は金属板等を用いることができる。基板として適当な厚みを有するプラスチックフィルム等の延伸フィルムを用いると、第2工程において負の一軸性フィルムと基板と共に延伸することができるため、特に好ましい。

【0019】前記プラスチックフィルムとしては、キャスト法で作られたもの、又はポリマーの溶融状態を経て成膜した後、延伸操作を施したもの等を挙げることができるが、後者が特に好ましい。これは後者のフィルムの方が、第2の延伸工程において基板がある程度の強度を発現することにより、より精密な負の一軸フィルムの変形が行えるためである。

【0020】前記プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフイン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルファン、ポリスルファン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリブロピレン、セルロース系プラスチックス、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等のフィルムを挙げることができる。中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、セルロース系プラスチック等が特に好ましい。また、これらのプラスチックフィルムに、親水化処理や疎水化処理等の表面処理を施したものも用いることができる。

【0021】前記プラスチックフィルムの厚みは、通常20μm以上200μm以下とすることができ、好ましくは30μm以上150μm以上、特に好ましくは60μm以上100μm以下である。20μmより薄い場合はフィルムの強度が弱いために第2工程において前記負の一軸性フィルムと共に延伸した場合に延伸むらが生じるおそれがあるため好ましくない。200μm以上の場合は延伸において必要な張力が大きくなりすぎ工業生産には適さないおそれがあるため好ましくない。

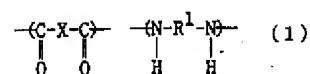
【0022】前記成膜材料溶液としては、各種のポリマーや重合可能な低分子化合物等の成膜材料を含む溶液を用いることができる。十分に大きい複屈折性を得るためにには、すなわちn<sub>x</sub>-n<sub>z</sub>が十分に大きい負の一軸性フィルムを得るためには、少なくとも1種類以上の芳香族環を持つ成膜材料を含むものが好ましい。

【0023】前記成膜材料としては、具体的には例えば、少なくとも1種類以上の芳香族環を有するポリアミド、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリエステルあるいはポリエステルアミド等の各種のポリマー、又はこれらのポリマーを与えうる重合可能な低分子化合物を挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、混合して用いても良い。

【0024】前記ポリアミドとしては、例えば下記式(1)で表わされる重合卖位を含むポリマーが挙げられる。

【0025】

【化1】

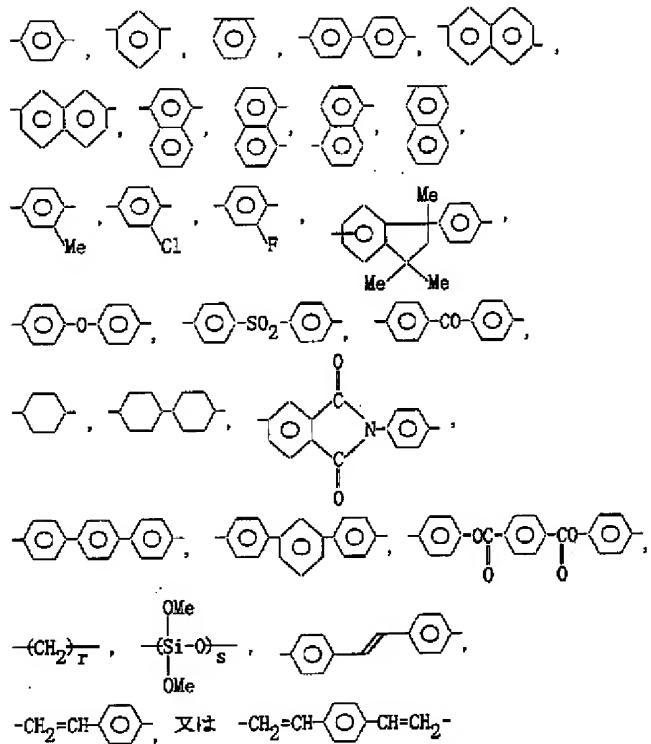


【0026】式中X及びR<sup>1</sup>は、任意の残基であって、少なくとも一方が芳香環を含む基である。

【0027】前記Xは、

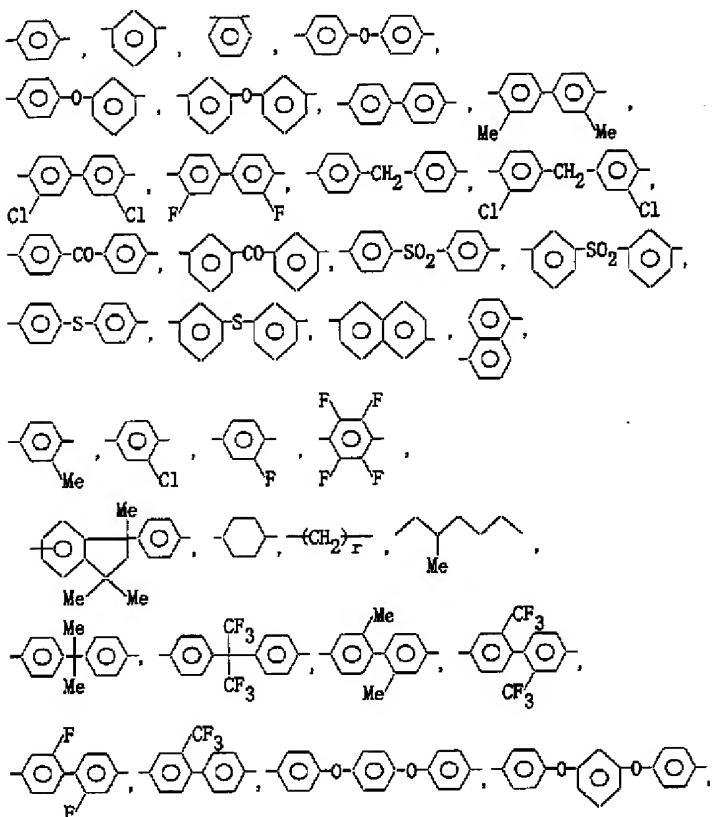
【0028】

【化2】

【0029】等の基であることが好ましく、R<sup>1</sup>は、

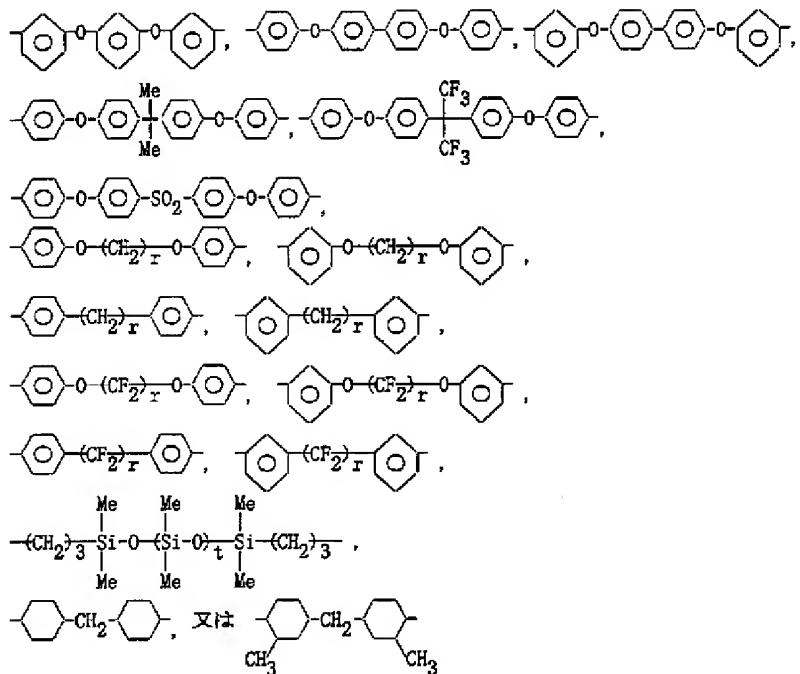
【0030】

【化3】



【0031】

【化4】

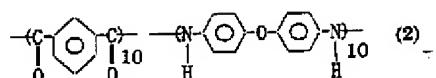


【0032】等の基であることが好ましい。但し式中  $r$  は2~12の数を示し、 $s$  は1~500の数を示し、 $t$  は0~500の数を示す。

【0033】前記ポリアミドとしては、より具体的には、下記式(2)で表わされるポリマー、

[0034]

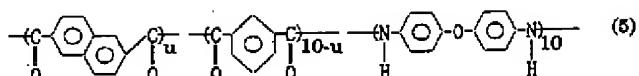
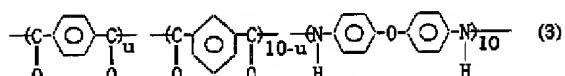
【化5】



【0035】式(3)で表わされるポリマー、

[0036]

【化6】



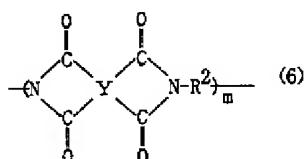
【0041】但し $u$ は $0 \leq u \leq 9$ の数を示す。

【0042】前記ポリイミドとしては、例えば下記式

(6) で示されるポリマー:

[0043]

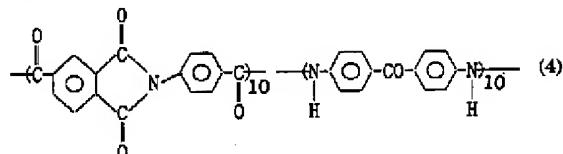
[49]



【0037】式(4)で表わされるポリマー、

[0038]

【化7】



【0039】並びに式(5)で表わされるポリマー等を  
挙げることができる。

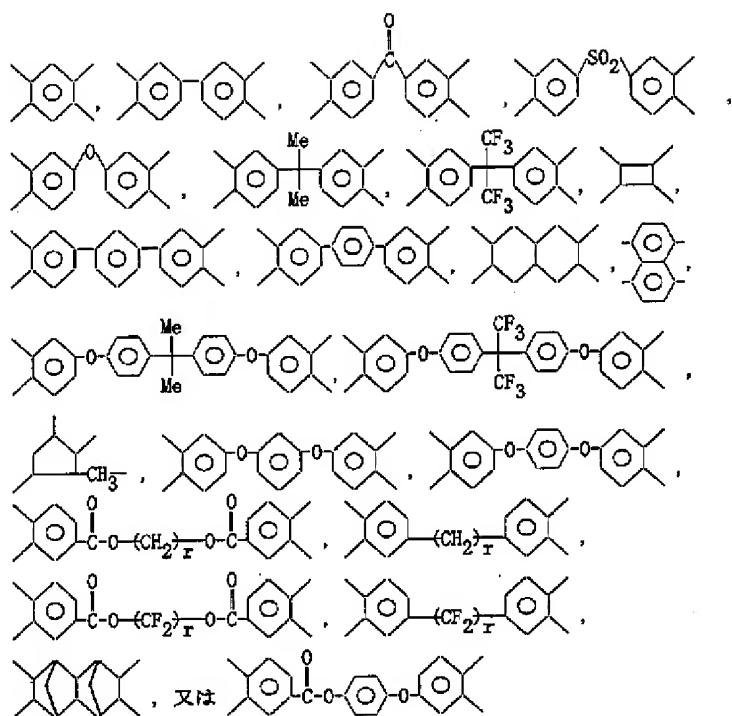
【0040】

【48】

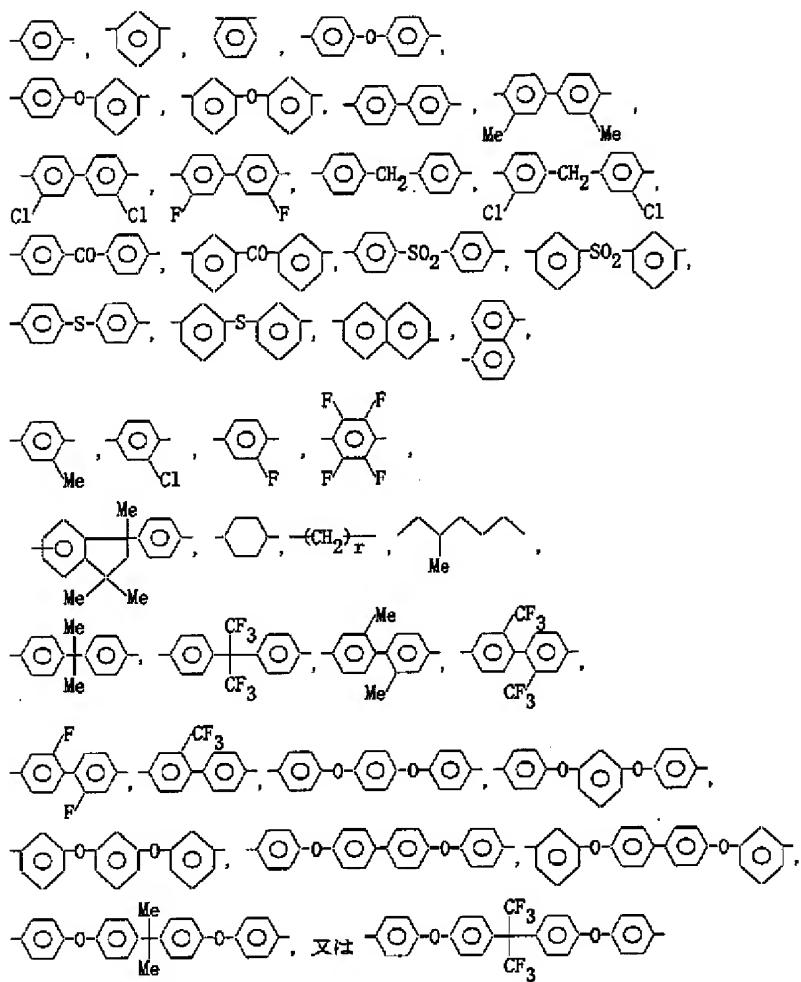
【0044】(式中 $m$ は平均重合度である。また $V$ は

【0044】  
【0045】

10043  
化101



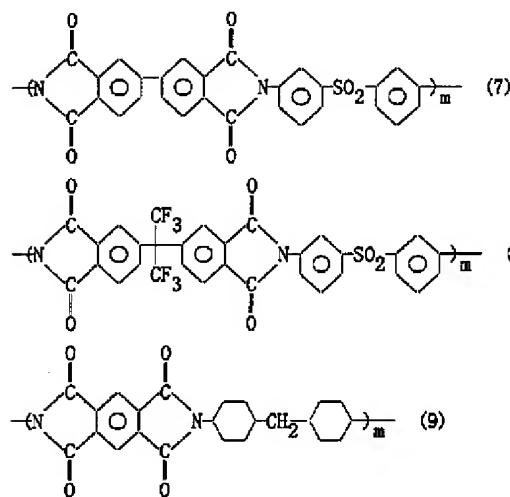
【0046】等の基を示し、R<sup>2</sup>は、  
【0047】



【0048】等の基を示す。)を挙げることができ、より具体的には、下記式(7)～(9)で示されるポリマーを挙げることができる。

【0049】

【化12】

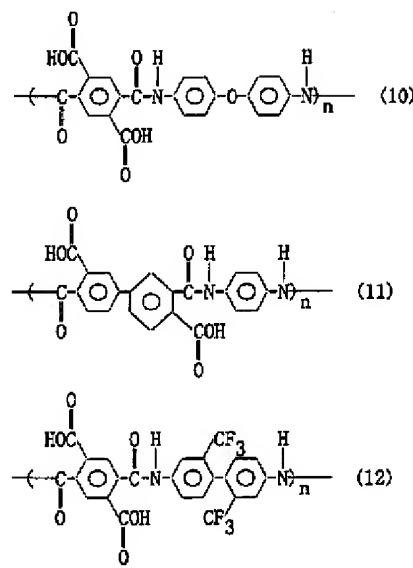


【0050】前記ポリアミック酸としては、例えば下記式(10)～(12)で示されるポリマーを挙げること

ができる。

【0051】

【化13】



【0052】(式中nは2～400の数を示す。)

なお、前記ポリアミック酸を用いる場合、溶液塗布、乾

燥した後、そのまま第2工程を行うこともできるが、熱処理によりイミド化した後、第2工程に供することもできる。

【0053】前記成膜材料溶液中の前記成膜材料の濃度は、通常0.5重量%以上4.0重量%以下、好ましくは1重量%以上3.0重量%以下、さらに好ましくは2重量%以上2.0重量%以下とすることができる。

【0054】前記成膜材料溶液において、前記成膜材料を溶解させる溶媒としては、前記成膜材料を溶解でき、かつ基板フィルムを極度には浸食しないものであればよく、使用する成膜材料及び基板に応じ適宜選択することができる。具体的には例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼン等のハログン化炭化水素類、フェノール、パラクロロフェノール等のフェノール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、酢酸エチル、t-ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、エチセルソルブ、ブチセルソルブ、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ブチロニトリル、二硫化炭素等及びこれらの混合溶媒等が用いられる。また、用いる成膜材料によっては硫酸も使用できる。

【0055】前記成膜材料溶液は、前記成膜材料及び溶媒に加えて、目的に応じ界面活性剤等の他の添加物を加えても良い。

【0056】前記第1工程において、前記成膜材料溶液を前記基板上に配する方法は、特に限定されず、スピンドルコート法、ロールコート法、ダイコート法等により行うことができる。これら的方法により前記成膜材料溶液を、得られるフィルムが所望の膜厚になるように基板上に配した後、乾燥させることにより負の一軸性フィルムを得ることができる。乾燥温度は溶媒の種類等に応じて適宜選択することができるが、通常40°C以上250°C以下、好ましくは50°C以上200°C以下とすることができる。乾燥は一定温度下で行っても良いし段階的に温度を上昇させて行っても良い。乾燥時間は通常10秒間以上30分間以下、好ましくは30秒間以上20分間以下、さらに好ましくは2分間以上15分間以下とすることができます。

【0057】前記成膜材料として前記各種のポリマーを用いた場合、成膜材料溶液を基板上に配し、乾燥させることでポリマーが面配向（乾燥時に溶剤を含む塗膜が膜

厚方向に収縮するため分子配向に異方性が生じる現象）した負の一軸性フィルムとすることができますが、前記成膜材料として重合可能な低分子化合物を用いた場合は、成膜材料溶液を基板上に配し、乾燥させて低分子化合物の面配向物を得た後、必要に応じ熱や光により架橋することにより、負の一軸性フィルムとすることができます。

【0058】前記負の一軸性フィルムとは、主屈折率 $n_x$ 及び $n_y$ がほぼ同一であり、且つ $n_z$ より大きい関係を満たすフィルムをいう。具体的には $n_x$ と $n_y$ との差は0.001以下程度であれば、負の一軸性を有するものとして用いることができる。

【0059】主屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ 及び $n_z$ の値は、前記第1工程に従ってフィルムを作成した場合、通常用いる材料及び作製する条件に依存してほぼ決まってくる値であり、目的に応じて膜厚を選択して、光学的に重要なパラメータである面内と厚み方向のリターデーション値（ $(n_x - n_z)$ と膜厚 $d$ の積で得られる値）を制御することができる。

【0060】前記負の一軸性フィルムにおいては、面内方向の屈折率と厚み方向の屈折率との差、すなわち $n_x - n_z$ は、ある程度大きいことが好ましく、通常0.02以上、好ましくは0.005以上、さらに好ましくは0.01以上、特に好ましくは0.02以上とすることが望ましい。該屈折率差が小さい場合は、面内と厚み方向に関する所望のリターデーションを得るために、フィルムの膜厚を厚くしなければならない。後で述べるように該膜厚が厚すぎる場合は延伸工程において均一な構造が得られにくくなるため、 $n_x - n_z$ の値は0.002以上であることが好ましい。

【0061】前記負の一軸性フィルムの厚み方向のリターデーション値、即ち $(n_x - n_z) \times d$ で与えられる値は通常20nm以上2000nm以下、より好ましくは50nm以上1000nm以下、さらに好ましくは100nm以上600nm以下とすることができる。20nm未満の場合はリターデーション値が小さすぎて、光学素子としての機能に欠けるおそれがあるため好ましくない。2000nmを超える場合は塗布や乾燥時にむらができ不均一なフィルムを与えるおそれがあるのであまり好ましくない。また、前記負の一軸性フィルムの膜厚は、通常0.2μm以上100μm以下、好ましくは0.5μm以上50μm以下、さらに好ましくは1μm以上20μm以下とすることができる。0.2μm未満の場合は、フィルムの複屈折値（ $n_x - n_z$ ）にもよるが、概してリターデーション値が小さくなるため、光学素子としての機能に欠けるおそれがあるため好ましくない。100μmを超える場合は塗布や乾燥時にむらができ不均一なフィルムを与えるおそれがあるので好ましくない。

【0062】また、前記負の一軸性フィルムの膜厚は、後の第2工程において前記負の一軸性フィルムを前記基

板と共に延伸する場合、前記基板の膜厚よりも小さいことが好ましく、前記基板の膜厚の半分よりも小さいことがさらに好ましい。前記基板の膜厚に対して前記負の一軸性フィルムの膜厚を相対的に小さくすることにより、これらを共に延伸した際に均一な延伸を行うことができる。

【0063】本発明の方法は、前記第1工程に統いて、前記負の一軸性フィルムを延伸して二軸性フィルムとする第2工程を含む。

【0064】前記延伸は、前記基板としてガラス板又は金属板を用いた場合、第1工程により得られた負の一軸性フィルムを基板から剥離してから行うことができる。一方、前記基板として適当な厚みを有するプラスチックフィルム等の延伸フィルムを用いた場合、前記負の一軸性フィルムを、基板から剥離することなく、基板と共に延伸することができる。

【0065】前記負の一軸性フィルムを前記延伸フィルムと共に延伸すると、前記基板に張力が課せられ、前記基板が均一に延伸し、この均一な延伸に伴い前記負の一軸性フィルムが間接的に延伸されるので、前記負の一軸性フィルムを単独で延伸した場合等に比べて均一な延伸を行うことができるので好ましい。特に、前記基板の膜厚に対して前記負の一軸性フィルムの膜厚を相対的に小さくしてこれらを共に延伸すると、前記基板に主に張力が課せられ、均一な延伸が可能となるため特に好ましい。

【0066】前記延伸は、前記負の一軸性フィルムを、基板としての前記延伸フィルムと共に、加熱しつつ行うことが好ましい。加熱温度は、基板のガラス転移点以上、融点以下とすることができる、基板の種類や延伸倍率等により適宜選択することができる。通常40°C以上250°C以下、好ましくは80°C以上220°C以下、さらに好ましくは100°C以上200°C以下とすることができます。ガラス転移点温度未満であると延伸を行うのに膨大な張力を必要とし、また融点を超えた温度だと、基板により大きな張力を課し、前記負の一軸性フィルムの延伸を制御できなくなるので好ましくない。

【0067】前記延伸は、一方向に張力をかける一軸延伸操作、又は互いに直交する二方向に張力をかける二軸延伸操作等により行うことができる。ただし本発明の方法においては、前記第1工程で既に負の一軸性の異方性が得られているので、二軸性フィルムを得るために一軸延伸操作で十分である。また、操作が簡便であり、装置が単純であり、また均一な屈折率分布を得るという観点からも一軸延伸操作の方が二軸延伸操作よりも好ましい。

【0068】前記一軸延伸を行う場合、延伸倍率は通常1.01倍以上2.0倍以下、好ましくは1.03倍以上1.5倍以下、さらに好ましくは1.05倍以上1.3倍以下とすることができます。延伸倍率が1.01倍未

満であると延伸による効果が十分でなくフィルムが負の一軸性に近い構造にしかならないおそれがあるため好ましくない。延伸倍率が2.0倍より大きい時は、延伸むらのためにフィルムが不均一な屈折率構造となってしまうおそれがある。

【0069】二軸延伸を行う場合は、直交する2方向の延伸方向のうちより大きい張力をかける方向の張力をT<sub>y</sub>、それに直交する方向にかける張力をT<sub>x</sub>としたとき、T<sub>y</sub>をT<sub>x</sub>に比べ十分に大きくすることにより、具体的にはT<sub>y</sub>/T<sub>x</sub>>3、より好ましくはT<sub>y</sub>/T<sub>x</sub>>5、さらに好ましくはT<sub>y</sub>/T<sub>x</sub>>10であるような条件とすることにより、ある程度屈折率分布の少ない二軸性フィルムを得ることができる。T<sub>y</sub>/T<sub>x</sub>比は極力大きい方が屈折率分布の少ない二軸性フィルムを得る上で有利であり、T<sub>x</sub>=0の場合は一軸延伸に相当し最も好ましい。より大きい張力をかける方向の延伸倍率は通常1.01倍以上2.0倍以下、好ましくは1.03倍以上1.5倍以下、さらに好ましくは1.05倍以上1.3倍以下とすることができます。

【0070】前記延伸を行うことにより、3つの主屈折率のうちn<sub>x</sub>及びn<sub>z</sub>を大きく変化させることなくn<sub>y</sub>だけを大きく変化させ、n<sub>y</sub>>n<sub>x</sub>>n<sub>z</sub>の二軸構造を得ることができます。そのため、前記負の一軸性フィルムにおける(n<sub>x</sub>-n<sub>z</sub>)×dの値を大きく変化させることなく、もう一つの重要なパラメーターである面内のリターデーション値((n<sub>y</sub>-n<sub>x</sub>)×d)を延伸段階で制御することができる。なお、前記一軸延伸を行った場合は、通常、延伸方向を前記y方向、即ち3方向の主屈折率のうち最大の屈折率を有する方向とすることができ、前記二軸延伸を行った場合、前記T<sub>y</sub>の張力をかけた延伸方向を前記y方向とすることができます。

【0071】本発明の方法を工業的に行う場合、前記第1工程において負の一軸性フィルムをロール状の基板上に形成し、さらに連続的に前記延伸を行うことが好ましい。この場合、延伸として一軸延伸を行う場合の延伸方向は、ロールの長手方向(この場合縦延伸)あるいは幅方向(この場合横延伸)とすることができます。工業的な観点からは縦延伸の方が容易で、より好ましい。前記縦延伸を行った場合、得られる二軸性フィルムの前記y方向は通常ロール長手方向とすることができます。一方前記横延伸を行った場合は、通常ロール幅方向が前記y方向になり縦延伸時とその方向は90度異なる。横延伸は縦延伸に比べると延伸のための装置が複雑になるという欠点があるが、得られる光学フィルムの用途によっては行う価値がある。例えば、本発明の方法によって得られるロール状二軸性のフィルムと他のロール状の光学フィルムを連続的に貼合する場合、二軸性のフィルムの最大屈折率方向の向きによって貼合物の光学性能は異なるので、光学性能の点で横延伸により製造された二軸性のフィルムの方が、より容易に連続的な貼り合わせが達成でき、

好ましい場合もありうる。なお、横延伸する場合、フィルムの搬送のためにある程度の張力が長手方向にも必要になる場合もあるが、この場合の長手方向の張力に対し幅方向の延伸の張力を十分に大きくすることにより、実質的な幅方向の一軸延伸を行うことができる。

【0072】前記延伸終了後、得られた前記二軸性フィルムは、必要に応じて室温まで冷却される。冷却速度や手段は特に制限はない。ただし、冷却前に急激に延伸時の張力を解放すると得られたフィルムにしわが入りやすいので、冷却工程の一部又は全部を、前記延伸においてかけた張力の解放の前に行なうことが好ましい。

【0073】前記負の一軸性フィルムを前記延伸フィルムと共に延伸した場合、必要に応じて基板である前記延伸フィルムを延伸工程後に除去することができ、あるいは製品を使用する上で問題なければ残しておくこともできる。

【0074】以上の工程により得られる二軸性フィルムは、そのまま製品である本発明の光学フィルムとすることも可能であるが、通常は比較的薄い膜であるので、前記第1工程で用いたものとは別の他の基板（以下、第1工程で用いた前記基板と区別して「第2の基板」という。）に転写して本発明の光学フィルムとすることがより好ましい。前記転写は、例えば、前記基板上の二軸性フィルムと第2の基板とを接着剤又は粘着剤を用いて貼り合わせ、次いで前記基板のみを、前記二軸性フィルムとの界面で剥離して除去することにより行なうことができる。

【0075】転写に用いられる第2の基板としては、適度な平面性を有するものであれば特に限定されないが、ガラスや、透明で光学的等方性を有するプラスチックフィルム等が好ましい。かかるプラスチックフィルムの例としては、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルファン、ポリフェニルサルファイド、ポリアリレート、アモルファスピリオレフイン、トリアセチルセルロースあるいはエボキシ樹脂等のフィルムをあげることができる。なかでもポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルファン等が好ましく用いられる。また、光学的に異方性な基板も、目的とする用途にとって必要な部材である場合には第2の基板として使用することができる。このような光学的に異方性の第2の基板の例としては、ポリカーボネートやポリスチレン等のプラスチックフィルムを延伸して得られる位相差フィルム、偏光フィルム等が挙げられる。

【0076】転写に用いられる第2の基板と二軸性フィルムとを貼り合わせる接着剤又は粘着剤は、光学グレードのものであれば特に制限はないが、アクリル系、エボキシ系、ウレタン系等のものを用いることができる。

【0077】前記剥離の方法は、ロール等を用いて機械

的に剥離する方法、貼り合わせられた構造体の材料すべてに対する貪溶媒に浸漬したのち機械的に剥離する方法、前記貪溶媒中で超音波をあてて剥離する方法、前記基板と前記二軸性フィルムとの熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法等を例示することができる。剥離性は、二軸性フィルムに用いた材料と前記基板との密着性によって異なるため、その系に最も適した方法を採用することができる。

【0078】また、得られた二軸フィルムの表面はそのままでも製品である本発明の光学フィルムとすることができますが、必要に応じて表面に保護層を設けたり、粘着加工を行ったり、表面加工を行ったりして製品とすることもできる。

【0079】前記二軸性フィルム又は前記二軸性フィルムと第2の基板とを組み合わせたものは、そのまま、又は必要に応じて他の光学用フィルム、例えば他の屈折率構造を有する位相差フィルムや偏光板等と組み合わせ、製品である本発明の光学フィルムとすることができます。具体的には例えば、工業的に一般に製造されている形式の、ヨウ素を含漬したポリビニルアルコール膜を2枚の基板フィルムで保護した形の偏光板の中に、前記二軸性フィルムを組み込んで一体化し、製品である本発明の光学フィルムとすることもできる。

【0080】本発明の製造法は、均一性が高い本発明の光学フィルムを製造することができ、屈折率構造の制御が容易であるため、品質の高い、優れた機能を発揮する光学フィルムを製造することができる。とりわけ液晶ディスプレーの分野は、視覚に訴える用途であるため、使用する光学部材の均一性やパラメーターの妥当性が非常に厳しく評価されるが、本発明の製造法によれば、そのような要求にも十分応えることができる光学フィルムを製造できる。

【0081】本発明の光学フィルムは、光軸をフィルム面に投影したとき、その分布は、成膜材料溶液の塗工端を除けば、通常±5度以内とすることができます。基板として前記延伸フィルムを用い、前記負の一軸性フィルムと共に延伸する方法を採用すれば、通常±3度以内の分布を得ることができ、延伸温度の均一性及び延伸張力の均一性が高い条件に制御すれば±2度の制御も可能である。さらに一軸延伸の場合に限定すれば、通常±2度以内、条件を制御すれば±1度、最高±0.5度の制御が達成できる。

【0082】本発明の光学フィルムの用途は、特に限定されないが、位相差フィルム、偏光板と組み合わせた梢円偏光板等として用いることができる。

【0083】本発明の液晶表示装置は、前記本発明の光学フィルムを含む。

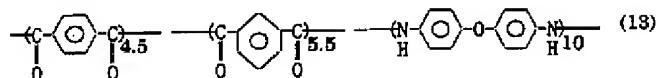
【0084】本発明の液晶表示装置の形式は、特に限定されず、例えばSTN (Super Twisted Nematic) セル、TN (Twisted Nematic)

tic) セル、VA(Vertical Aligned) セル、OCB(Optically Controlled Birefringence) セル、HAN(Hybrid Aligned Nematic) セル、及びこれらに規則正しい配向分割を施したもの、ランダムな配向分割を行ったもの等の、各種のセルを含むものとすることができます。また、単純マトリックス方式、TFT(Thin Film Transistor) 電極やMIM(Metal Insulator Metal) 電極等を用いたアクティブマトリックス方式、セルの面内方向に駆動電圧を印加するIPS(In-Plane Switching) 方式、プラズマアドレッシング方式等の各種の駆動方式を探るものとすることができる。また、バックライトシステムを備えた透過型のもの、あるいは反射板を供えた反射型のもの、さらには投射型のものとすることもできる。

【0085】本発明の液晶表示における、前記光学フィルムを備える態様は、特に限定されないが、通常、偏光板と駆動セルとの間であって、駆動セルの上側及び／又は下側の位置に、1枚若しくは複数枚前記光学フィルムを配置する態様を挙げることができる。なかでも駆動セルの上側と下側に当該フィルムを1枚ずつ配置する態様が好ましい。またさらに別の光学用フィルム、例えば本発明の光学フィルムとは異なる屈折率構造を有する位相差フィルム、散乱フィルム、レンズシート等と組み合わせた態様とすることもできる。

〔0086〕

**【発明の効果】**本発明の光学フィルムの製造法は、特定の負の一軸性フィルムを得る工程とそれを延伸する工程とを含むことにより、屈折率分布の制御が容易でかつ均一である。



【0092】このポリアミドの固有粘度は1.6 d<sub>1</sub>/gであった(30℃、0.5 g/dlのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液)。このポリアミドをNMPに溶解させ6重量%の成膜材料溶液を調製した。この成膜材料溶液を厚さ80μm、長さ30cm、幅20cmのポリエチレンナフタレートフィルム(帝人(株)製)にスピンドルコート法を用いて塗布し、80℃のオーブン中で1時間乾燥処理を行い、積層フィルムを得た。この積層フィルムを数枚調製した。次いで、150℃のオーブン中で1時間乾燥処理を行い、積層フィルムを得た。

試料番号	延伸倍率	膜厚(μm)	ny	nx	nz
1	延伸無し	6.3	1.687	1.687	1.665
2	1.16	5.9	1.707	1.688	1.667
3	1.24	5.8	1.713	1.684	1.664
4	1.32	6.0	1.720	1.682	1.662

【0094】3方向の屈折率から、延伸していないポリアミド膜（試料番号1）は  $n_y = n_x > n_z$  の負の一軸

一性の高い光学フィルムを製造することができる。

【0087】本発明の光学フィルムは、前記製造法により得られる光学フィルムであるので、容易に製造することができ、屈折率分布が正確に所望の値に制御され、均一性が高く、位相差フィルム及び橢円偏光板等として有用である。

【0088】本発明の液晶表示装置は、前記本発明の光学フィルムを含むので、透過光の屈折率が正確に制御され、性能が高く、容易に製造しうる液晶表示装置として有用である。

[0089]

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例で用いた各分析法は以下の通りである。

(化学構造決定) 400MHzの<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製 JNM-GX400)で測定した。

(偏光解析) (株) 溝尻光学工業所製エリプソメーター DVA-36 VWLDを用いて行った。

(屈折率測定) アタゴ(株)製アッペ屈折計Type-4Tを用いて行った。

(膜厚測定) (株) 小坂研究所製高精度薄膜段差測定器 E T - 1.0 を主に用いた。

【0090】また、干渉波測定（日本分光 紫外・可視・近赤外分光光度計V-570）と屈折率のデーターから膜厚を求める方法も併用した。

(実施例1) 成膜材料として、式(13)で表わされるポリアミドを合成した。

[0091]

[化14]

一ブン中でそれぞれの積層フィルムを一定速度（10 m/m in）で、表1に示す様々な延伸倍率で一軸延伸した。延伸は前記積層フィルムの長さ方向に行った。延伸後のそれぞれの積層フィルムの一部を切りだし、ポリアミド膜を剥離し、これらを試料とし、屈折率測定及び膜厚測定を行った。結果を表1に示す。

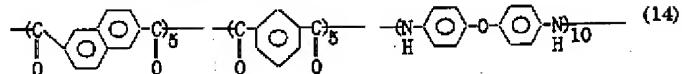
〔0093〕

【表1】

性構造を有する一方、延伸したポリアミド膜（試料番号2~4）は $n_y > n_x > n_z$ の二軸性構造を有すること

が分かった。ここで最大屈折率方向yは延伸した方向であった。

【0095】剥離ポリアミド膜自身は薄膜であり自己支持性に乏しかったため、前記積層フィルムの、前記測定に用いなかった残りの部分を用い、ポリアミド膜の他の透明基板への転写を行った。表面に粘着剤を塗布した透明なソーダガラス板（厚さ1.1mm）を調製し、その上に前記積層フィルムを、粘着剤とポリアミド膜が接するように貼り合わせ、次いでポリエチレンナフタレートフィルムを剥離した。このようにして二軸性屈折率構



【0097】このポリマーの固有粘度は1.5d1/gであった(30°C、0.5g/d1のNMP溶液)。このポリマーをNMPに溶解し、ポリマー濃度4重量%の成膜材料溶液を調製した。

【0098】この成膜材料溶液を、幅40cm、長さ500m、厚さ80μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの上にロールコーティングを用いて連続的に塗布し、100°Cで乾燥処理し、積層フィルムを得た。この積層フィルムを150°Cに加熱しつつ、長手方向に55Kgfの張力をかけて延伸を行った。延伸後の積層フィルムは、長手方向は1.09倍に伸び、幅方向は約0.95倍に収縮していた。延伸後の積層フィルム上のポリマー層の膜厚は10μmであった。

【0099】ポリエチレンテレフタレートフィルムが、面内で均一性の低い複屈折性をもっており、光学的性質を測定する上で望ましくないため、次の剥離転写操作を行った。

【0100】まず、延伸した積層フィルム上のポリマー層の上に紫外線硬化型接着剤を塗布し、その上にトリアセチルセルロースフィルム（長さ500m、幅40cm、厚み80μm、富士写真フィルム社製）をラミネートした。紫外線を照射して接着剤を硬化させた後、ポリエチレンテレフタレートをポリマー層から剥離し、トリアセチルセルロースフィルムとポリマー層との積層物を得た。

【0101】得られた積層物を偏光解析した。光軸は2本あり、光軸が積層物の法線となす角はいずれも38度であった。また光軸を積層物の面に投影した方向は、積層物の長手方向と一致した。

【0102】また、この積層物を1m切り出し、長手方向、幅方向に関し1cmおきに面内のリターデーションを測定して分布を調べた（ただしポリマー層が積層された部分の幅方向の両端5cmを除く）。その結果、リターデーション値は213nm±2nmの範囲にあり、±1%以内の精度で複屈折性が制御できていることがわかった。従って、得られた積層物は、均一な二軸性のフィルムであることがわかった。

造を有するポリアミド膜を表面に備えた、積層ガラスを得ることができた。得られた積層ガラスを2枚のクロスニコル下の偏光板に挟んでむらの様子を観察したところ、均一なポリマーの膜が得られていることが分かった。

（実施例2）成膜材料として、式（14）で表わされるポリマーを合成した。

【0096】

【化15】

（実施例3）実施例2と同じ成膜材料溶液及びポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、同様に塗布及び乾燥を行い、積層フィルムを調製した。この積層フィルムを、180°Cに加熱しつつテンダーを用いて横延伸した。横方向の張力は長さ1cmあたり0.9Kgfとし、長手方向には搬送のため3Kgfの張力（1cmあたり0.07Kgf）をかけた。延伸によりフィルム幅は約6%増加した。延伸後、実施例2と同様にトリアセチルセルロースフィルムにポリマー層を転写し、トリアセチルセルロースフィルムとポリマー層との積層物を得た。

【0103】得られた積層物を偏光解析した。光軸は2本あり、光軸が積層物の法線となす角はいずれも24度であった。また光軸を積層物の面に投影した方向は、積層物の幅方向とほぼ一致し、積層物の面内の場所による分布は±1度であった。また面内のリターデーションの分布は±2%以内であった。従って、得られた積層物は、均一な二軸性フィルムであることがわかった。

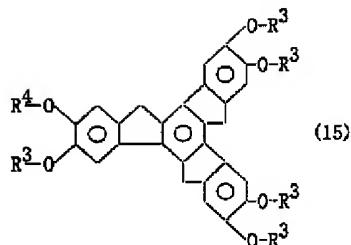
（実施例4）本発明の光学フィルムの態様の一つとしての、偏光素子と二軸性フィルムとを一体化した光学素子を作製した。

【0104】延伸したポリビニルアルコール膜にヨウ素を含浸させ、これを熱硬化型接着剤を用いてトリアセチルセルロースフィルム上に接着し、ポリビニルアルコールトリアセチルセルロース積層物を得た。次に実施例3で得られたトリアセチルセルロースフィルムとポリマー層との積層物上のポリマー層上に熱硬化型接着剤を塗布し、前記ポリビニルアルコールトリアセチルセルロース積層物のポリビニルアルコール膜側と貼り合わせ、熱をかけて接着剤を硬化させた。なお貼り合わせ方向は、ポリビニルアルコール膜の延伸方向と実施例3の積層物のロール長手方向とが平行になるようにした。このようにして、二枚のトリアセチルセルロースフィルムの間に偏光層及び複屈折層を有する光学素子を作製することができた。

（実施例5）式（15）の化合物を合成した。

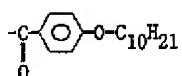
【0105】

【化16】

【0106】(式中R<sup>3</sup>は

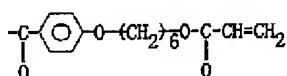
【0107】

【化17】

【0108】で表わされる基を示し、R<sup>4</sup>は

【0109】

【化18】

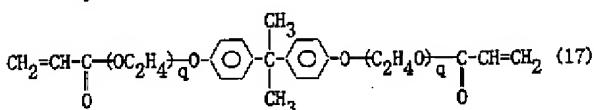
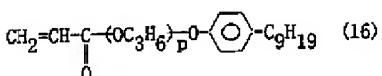


【0110】で表わされる基を示す。)

また式(16)及び式(17)の化合物を入手した(それぞれ東亜合成(株)製アロニックスM-117及びM-210)。

【0111】

【化19】



【0112】(式中p及びqは平均の重合度であり、それぞれ約4、約2である。)

これらの化合物を、式(15)の化合物:式(16)の化合物:式(17)の化合物=50:45:5の重量比で混合し、ポリマーフィルムのための出発原料とした。

なお、式(15)の化合物は単独ではディスコチック液晶相を有する化合物であるが、前記出発原料は液晶性を示さず、室温下では粘ちゅうな液体であった。

【0113】光開始剤イルガキュア-907(Ciba-Geigy社製)を前記出発原料に対し1.5重量%加え、成膜材料組成物とした。これにジエチレングリコールジメチルエーテル溶媒を加えて、成膜材料組成物濃

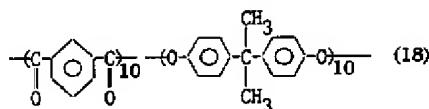
度15重量%の溶液を調製した。

【0114】この溶液を、厚さ50μm、長さ30cm、幅20cmのポリフェニレンサルファイドフィルム(東レ(株)製)にスピンドルコート法を用いて塗布し、80℃のオーブン中で10分間乾燥処理を行ない、さらに温度を60℃に保ちつつ、高圧水銀ランプにより塗布面に紫外線照射を行い、成膜材料組成物を光硬化させてポリマー化させ、ポリマー層を有する積層フィルムを得た。得られた積層フィルム上のポリマー層の屈折率を測定したところ、負の一軸性構造を有しており、面内の屈折率は一定で1.59、膜厚方向の屈折率は1.56であることがわかった。

【0115】次に、200℃のオーブン中で前記積層フィルムを一定速度(10mm/min)で、長手方向に1.1倍に一軸延伸した。延伸後のフィルムの屈折率は、ny=1.61、nx=1.58、nz=1.56であった。得られた積層フィルム上のポリマー層を、実施例1と同様に、ガラス基板上へ転写した。偏光下で観察を行い、その結果、ガラス基板上のポリマー層はむらのない均質な二軸性構造を有していることが分かった。(実施例6)成膜材料として、式(18)で表わされるポリマーを合成した。

【0116】

【化20】



【0117】このポリマーの固有粘度は0.65d1/gであった(30℃、0.5g/dlのNMP溶液)。この成膜材料をNMPに溶解させ4重量%の成膜材料溶液を調製し、20cm角のアルミ板に塗布し、80℃のオーブン中で乾燥させ、積層板を得た。この積層板上のポリマー層の膜厚は45μmであった。次いで、ポリマー層を注意深くアルミ板から剥がしとりポリマー膜を得、これを140℃で1.05倍に延伸した。延伸後のポリマー膜は透明で二軸性を有していた。偏光解析により、(nx-nz)と膜厚の積であるリターデーションを求めたところ、100nmであった。また、(ny-nz)と膜厚である面内のリターデーションは約390nmであった。光軸のポリマー膜の面への投影方向を、ポリマー膜中心部の10cm角の範囲について調べたところ、ポリマー膜の延伸方向を中心±4度の分布があった。また面内のリターデーションの分布は390nm±18nmであった。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7 識別記号 F I テーマ (参考)  
B 29 L 11:00

(72) 発明者 大津 修  
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内  
F ターム (参考) 2H049 BA04 BA06 BA25 BB44 BB46  
BB47 BB48 BB49 BB62 BC03  
BC22  
2H091 FA11Y FB02 FC09 FC29  
FC30 FD07 FD15 GA06 GA17  
HA07 LA11 LA12 LA17 LA18  
4F210 AA26 AA29 AE01 AG01 AG03  
QC02 QG01 QG15 QG18